

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masato YANAGIDA, et al.

GAU: Unassigned

SERIAL NO: New Application

EXAMINER: Unassigned

FILED: Herewith

FOR: CLEANING UNIT, PROCESS CARTRIDGE, IMAGE FORMING APPARATUS, AND TONER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-276748	September 24, 2002
Japan	2002-314241	October 29, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Gregory J. Maier

Registration No. 25,599

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

David A. Bilodeau

Registration No. 42,325

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月 2 4 日  
Date of Application:

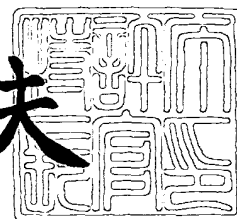
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 7 6 7 4 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 7 6 7 4 8 ]

出   願   人            株 式 会 社 リ コ ー  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 7 3 1 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 0207037

【提出日】 平成14年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 15/00

【発明の名称】 クリーニング装置、プロセスカートリッジ及び画像形成装置

【請求項の数】 14

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 柳田 雅人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 三瓶 敦史

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

    【代表者】 桜井 正光

【代理人】

    【識別番号】 100108121

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 奥山 雄毅

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 068893

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 クリーニング装置、プロセスカートリッジ及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 静電潜像を形成する感光体に当接して、その表面をクリーニングするクリーニングブレードを備えるクリーニング装置において、

前記クリーニングブレードは、10 Hz の正弦波振動を与えたときの損失正接 ( $\tan \delta$ ) のピーク温度が 2 ～ 30 °C の範囲内にある

ことを特徴とするクリーニング装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のクリーニング装置において、

前記クリーニングブレードは、10 Hz の正弦波振動を与えたときの損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度に対する変化率が、10 ～ 40 °C の範囲における変化率が、0.001 ～ 0.020 (／deg) の範囲にある

ことを特徴とするクリーニング装置。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のクリーニング装置において、

前記クリーニングブレードは、熱硬化性のウレタンエラストマーであることを特徴とするクリーニング装置。

【請求項 4】 請求項 3 に記載のクリーニング装置において、

前記感光体は、表面の静止摩擦係数が 0.1 ～ 0.4 の範囲にあることを特徴とするクリーニング装置。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のクリーニング装置において、

前記感光体は、フッ素樹脂粒子を含有する表面層を有することを特徴とするクリーニング装置。

【請求項 6】 静電潜像を担持する感光体と、感光体上に担持されるトナーを清掃するクリーニング装置と少なくとも含んで一体に支持され、画像形成装置に本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジにおいて、

前記プロセスカートリッジは、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のクリーニング装置が配置されている

ことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 7】 静電潜像を形成する感光体と、

感光体表面に帯電を施す帯電部材を有する帯電装置と、  
感光体表面を露光し、静電潜像を形成する露光装置と、  
感光体表面に形成された潜像にトナーを供給し、可視像化する現像装置と、  
感光体表面の可視像を記録紙に転写する転写部材又は中間転写体を有する転写装置とを備える画像形成装置において、

前記画像形成装置は、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のクリーニング装置を備える

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の画像形成装置において、

前記トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤とを熔融混練した後に粉碎・分級するトナーであって、

トナーの体積平均粒径が  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲にある

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の画像形成装置において、

前記トナーは、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルのプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤からなるトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で分散させた後重付加反応させて、乾燥・分級するトナーであって、

トナーの体積平均粒径が  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲にある

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 10】 請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記トナーは、体積平均粒径と個数平均粒径との比 ( $D_v/D_n$ ) が、 $1.05 \sim 1.80$  の範囲にある

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 11】 請求項 7 ないし 10 のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記トナーは、形状係数  $SF-1$  が  $100 \sim 180$  の範囲にあり、形状係数  $SF-2$  が  $100 \sim 190$  の範囲にある

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 12】 請求項 7 ないし 11 のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記トナーは、外添される添加剤がフッ素樹脂微粒子であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 13】 請求項 7 ないし 12 のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記画像形成装置は、フッ素樹脂粒子を感光体上に塗布する塗布装置を備えることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 14】 請求項 7 ないし 13 のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記クリーニング装置は、少なくとも 2 以上のクリーニングブレードを備えることを特徴とする画像形成装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、ファクシミリ、プリンター等の電子写真方式によって画像を形成する画像形成装置におけるクリーニング装置に関するものであり、さらに、このクリーニング装置を備えるプロセスカートリッジ及び画像形成装置に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

電子写真方式の画像形成装置では、静電潜像を感光体上に形成し、この静電潜像を電荷の極性の異なるトナーで現像することで、可視化されたトナー像を形成している。このトナー像を、一旦中間転写体に転写して中間転写体上に形成されるトナー像を又はこの中間転写体への転写を省略して直接感光体上のトナー像を記録紙に転写して、記録紙上にトナー像を形成し、次に定着装置でトナーを溶融させて、記録紙上に固定させている。

最近では、画像形成装置に対して、高精度の記録画像が求められており、トナーの粒径を小さくする改善が行われている。しかし、トナーを小粒径にすると、感

光体上のトナーをクリーニングして除去するための力が、いわゆる物理的付着力に対して、小さくなるために転写された後の感光体上には未転写のトナーが多く残留し、また、クリーニング装置でのクリーニングもしづらくなる。同様に、トナーの形状を球形化する改善が行われている。しかし、トナーを球形化すると、クリーニング時においてクリーニングブレードと感光体の間に入ってしまうクリーニング性が低下する。

#### 【0003】

また、トナーには、トナーの流動性、帯電性を調整するためにシリカ、チタニア、アルミナ等の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物又は樹脂微粒子の添加剤が添加されている。しかし、小粒径にすると一定重量のトナーの表面積が大きくなるために、その表面積に応じて添加剤の量を多くする。このために、添加される添加剤の量が多くなり、遊離する添加剤の量が増加し、トナーとともに転写されず又はクリーニングされずに像担持体上に残留することがある。この残留した添加剤は電氣的に絶縁性のために帯電装置により帯電し感光体に強固に付着し、この付着したシリカ等の添加剤を基点としてトナーの構成材料である結着樹脂、離型剤等が付着して成長し、デジタル現像方式におけるネガーポジ現像ではハーフトーン又はベタ画像上に白抜けとして表れる画像欠陥の原因となる。

#### 【0004】

そこで、トナー又は添加剤のクリーニング性を向上させるために、例えば、特許文献1では、「重合法による形状がほぼ球形のトナーにおけるクリーニング不良に対して、2つのクリーニング手段を設けるとともに、第2のクリーニング手段におけるクリーニングブレードの $\tan \delta$ のピーク温度が $2 \sim 15^{\circ}\text{C}$ にする」画像形成装置が提案されている。また、特許文献2では、クリーニングブレードとして「 $\tan \delta$ のピーク温度が $-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、かつ、半値幅が $30^{\circ}\text{C}$ 以上であるゴム弾性体」を用いる電子写真用ゴム部材が提案されている。また、特許文献3では、「 $\tan \delta$ のピーク温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以上で $30^{\circ}\text{C}$ 以下のウレタン材料からなるクリーニングブレード」が提案されている。

#### 【特許文献1】

特開 2000-19918 号公報



## 【特許文献2】

特開 2000-112315号公報

## 【特許文献3】

特開 2001-290404号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、画像形成装置におけるクリーニング装置は、画像形成装置が実際に高温から低温までの広範囲な環境条件下で用いられるが、クリーニングブレードの機械的性質には温度依存性があるために、高温で鳴き、低温でビビリ等のようにクリーニングブレードが振動して音を発生し、また、低温で感光体との摺擦性が低下して感光体上のトナーのすり抜けが発生するという問題点がある。

また、小粒径の球形トナーではすり抜けによるクリーニング不良が発生しやすく、感光体とクリーニングブレードの摩擦力を大きくしてクリーニング性を上げると、ブレードのめくれ、ビビリ等のクリーニング不良が発生するという問題点がある。さらに、小粒径トナーでは、外添剤の添加量が多くなるためにシリカ等を基点とする画像欠陥が生ずるという問題点がある。

## 【0006】

そこで、本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、高温から低温までの環境条件の変化によっても、クリーニング性の変動の少ないクリーニング装置を提供することを課題とする。また、特に、感光体との摩擦係数を低減してクリーニングブレードによるクリーニング性能を向上させることで、シリカ等の添加剤を基点とする画像欠陥の発生を防止することができるクリーニング装置を提供することを課題とする。

また、感光体の表面に強固に付着しているシリカ等の添加剤を除去するクリーニング装置を備えることで、感光体の寿命を延ばしたプロセスカートリッジを提供することを課題としている。

また、熔融混練による乾式法又は溶媒中で液滴を形成する湿式重合法による小粒径トナーを使用する場合であっても、感光体の表面に強固に付着しているシリカ等の添加剤を除去するクリーニング装置を備えることで、白抜け等の画像欠陥

のない高品位の画像を得ることができる画像形成装置を提供することを課題としている。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、請求項1に記載の発明は、静電潜像を形成する感光体に当接して、その表面をクリーニングするクリーニングブレードを備えるクリーニング装置において、前記クリーニングブレードは、10Hzの正弦波振動を与えたときの損失正接 ( $\tan \delta$ ) のピーク温度が2～30℃の範囲内にあるクリーニング装置である。

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のクリーニング装置において、前記クリーニングブレードは、10Hzの正弦波振動を与えたときの損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度に対する変化率が、10～40℃の範囲における変化率が、0.001～0.020 (／deg) の範囲にあるクリーニング装置である。

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載のクリーニング装置において、前記クリーニングブレードは、熱硬化性のウレタンエラストマーであるクリーニング装置である。

請求項4に記載の発明は、請求項3に記載のクリーニング装置において、前記感光体は、表面の静止摩擦係数が0.1～0.4の範囲にあるクリーニング装置である。

請求項5に記載の発明は、請求項4に記載のクリーニング装置において、前記感光体は、フッ素樹脂粒子を含有する表面層を有するクリーニング装置である。

#### 【0008】

請求項6に記載の発明は、静電潜像を担持する感光体と、感光体上に担持されるトナーを清掃するクリーニング装置と少なくとも含んで一体に支持され、画像形成装置に本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジにおいて、前記プロセスカートリッジは、請求項1ないし5のいずれかに記載のクリーニング装置が配置されているプロセスカートリッジである。

#### 【0009】

請求項7に記載の発明は、静電潜像を形成する感光体と、感光体表面に帯電を

施す帯電部材を有する帯電装置と、感光体表面を露光し、静電潜像を形成する露光装置と、感光体表面に形成された潜像にトナーを供給し、可視像化する現像装置と、感光体表面の可視像を記録紙に転写する転写部材又は中間転写体を有する転写装置とを備える画像形成装置において、前記画像形成装置は、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のクリーニング装置を備える画像形成装置である。

請求項 8 に記載の発明は、請求項 7 に記載の画像形成装置において、前記トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤とを熔融混練した後に粉碎・分級するトナーであって、トナーの体積平均粒径が  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲にある画像形成装置である。

請求項 9 に記載の発明は、請求項 8 に記載の画像形成装置において、前記トナーは、窒素原子を含む官能基を有するポリエステル樹脂のプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤からなるトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で分散させた後重付加反応させて、乾燥・分級するトナーであって、トナーの体積平均粒径が  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲にある画像形成装置である。

請求項 10 に記載の発明は、請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、体積平均粒径と個数平均粒径との比 ( $D_v/D_n$ ) が、 $1.05 \sim 1.80$  の範囲にある画像形成装置である。

請求項 11 に記載の発明は、請求項 7 ないし 10 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、形状係数  $S_F-1$  が  $100 \sim 200$  の範囲にあり、形状係数  $S_F-2$  が  $100 \sim 200$  の範囲にある画像形成装置である。

請求項 12 に記載の発明は、請求項 7 ないし 11 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、外添される添加剤がフッ素樹脂微粒子である画像形成装置である。

請求項 13 に記載の発明は、請求項 7 ないし 12 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記画像形成装置は、フッ素樹脂粒子を感光体上に塗布する塗布装置を備える画像形成装置である。

請求項 14 に記載の発明は、請求項 7 ないし 13 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記クリーニング装置は、少なくとも 2 以上のクリーニングブレードを備える画像形成装置である。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

図1は、本発明のクリーニング装置を装着した画像形成装置の構成を示す概略図である。図2は、本発明のクリーニング装置を装着した画像形成装置の感光体周囲の構成を示す概略図である。

潜像担持体である感光体1の周囲は、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置6、定着装置7及びクリーニング装置8が配置されている。

## 【0011】

感光体1は、光導電性を有するアモルファスシリコン、アモルファスセレン等の非晶質金属、ビスアゾ顔料、フタロシアニン顔料等の有機化合物を用いることができる。環境及び使用後の後処理を考慮すると、有機化合物による感光体を用いることが好ましい。

帯電装置2は、コロナ方式、ローラ方式、ブラシ方式、ブレード方式のいずれであってもよく、ここでは、ローラ方式の帯電装置2を示す。帯電装置2は、帯電ローラ2a、帯電ローラ2aを清掃するために当接されているクリーニングパッド2b、帯電ローラ2aに接続される図示しない電源を備える。帯電ローラ2aに高電圧を印加して、曲率を有する帯電ローラ2aと感光体1との間に所定の電圧を印加し、感光体1との間でコロナ放電を発生させて感光体1の表面を一様に帯電するものである。

## 【0012】

露光装置3は、読取装置内のスキャナーで読み取ったデータ及び、図示しないPC等外部より送られた画像信号を変換し、ポリゴンモータでレーザー光3aをスキャンさせミラーを通して読み取られた画像信号を基に感光体1上に静電潜像を形成する。

現像装置4は、現像剤を担持して感光体1に供給する現像剤担持体と、トナー供給室等を備える。感光体1と微小間隔をおいて配置された円筒状の現像剤担持体と、現像剤担持体上の現像剤量を規制する現像剤規制部材とを有している。現像剤担持体は、回転可能に支持された中空円筒状の現像剤担持体と、現像剤担持

体の内部にこれと同軸に固設されたマグネットロールとを備えており、現像剤担持体の外周面に現像剤を磁氣的に吸着して搬送することができるようになっている。現像剤担持体は導電性で、非磁性部材で構成されており、現像バイアスを印加するための電源が接続されている。現像剤担持体と感光体 1 との間には、電源から電圧が印加され、現像領域に電界が形成される。

### 【0013】

転写装置 6 は、転写ベルト 6 a と転写バイアスローラ 6 b とテンションローラ 6 c から構成されている。転写バイアスローラ 6 b は、鉄、アルミ、ステンレス等の芯金表面に弾性層を設けて構成する。転写バイアスローラ 6 b には、記録紙を感光体 1 に密着させるために、感光体 1 側に必要な圧力がかけられる。転写ベルト 6 a は、基材として耐熱性の材料を種々選択する事で効果が得られ、例えばシームレスのポリイミドフィルムで構成することができる。その外側には、フッ素樹脂層を設ける構成とすることができる。又、必要に応じてポリイミドフィルムの上にシリコンゴム層を設け、その上にフッ素樹脂層を設けても良い。転写ベルト 6 a の内側には、転写ベルト 6 a を駆動及び張架するためにテンションローラが設けられている。

定着装置 7 は、ハロゲンランプ等の加熱手段であるヒーターを有する定着ローラと、圧接される加圧ローラとを備えている。定着ローラは、芯金表面にシリコンゴム等の弾性層を  $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $400 \mu\text{m}$  の厚みに設け、更にトナーの粘性による付着を防止する目的で、フッ素樹脂等の離型性の良い樹脂表層が形成されている。樹脂表層は、PFA チューブ等で構成され、その厚みは機械的劣化を考慮して  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  程度の厚みが好ましい。定着ローラの外周面には、温度検知手段が設けられ、定着ローラの表面温度を約  $160 \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲の中で、ほぼ一定に保つようにヒータが制御されている。加圧ローラは、芯金表面にテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル (PFA)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のようなオフセット防止層が被覆されている。定着ローラと同様に、芯金表面にシリコンゴム等の弾性層を設けても良い。

### 【0014】

ここで、クリーニング装置 8 について詳細に説明する。クリーニング装置 8 は、クリーニングブレード 8 a、トナー回収羽根 8 d、トナー回収コイル 8 c、支持部材 8 e、図示されないトナー回収ボックスを備える。

クリーニングブレード 8 a は、転写後に残留する感光体 1 上のトナーを除去する。支持部材 8 e に貼着してクリーニング装置に配設されるが、支持部材 8 e は特に限定されないが、金属、プラスチック、セラミック等を用いることができる。支持部材 8 e にある程度の強度がかかるため金属板が好ましく、特に、SUS 等の鋼板、アルミニウム板、リン青銅等の銅板を用いることが好ましい。クリーニングブレード 8 a を支持部材 8 e に貼着する方法としては、支持部材 8 e に接着剤を塗布し貼り合わせ加熱又は加圧して接着する方法等を用いることができる。

#### 【0015】

このクリーニングブレード 8 a は、10 Hz の正弦波振動を与えたときの損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度に対するピークが、2 ～ 30℃ の範囲内にある。図 3 は、クリーニングブレードの  $\tan \delta$  と温度の関係を示すグラフである。損失正接は、クリーニングブレード 8 a に外力を加えたときに、その外力によるエネルギー減衰の良さを示すパラメーターで、損失弾性率と動的弾性率との比で表している。この中で、特に、損失弾性率は粘性的性質を、動的弾性率は弾性的性質を表している。 $\tan \delta$  のピーク温度は、樹脂の材質、分子量、架橋度等で調整することができる。

$\tan \delta$  が小さければ、粘性的性質に対して弾性的性質が支配的となるため、外力を加えられてもクリーニングブレード 8 a の変形が素早く行われることでブレードのめくれは抑えられるが、容易に振動するためにクリーニングブレード 8 a の鳴き、ビビリが発生しやすくなる。また、 $\tan \delta$  が大きければ、弾性的性質に対して粘性的性質が支配的となるため、感光体 1 との摺擦性が向上して、クリーニングブレード 8 a の振動の抑制に対して有効に作用し、クリーニングブレード 8 a における高温での鳴き、低温でのビビリが抑えられるとともに、良好なクリーニング性能を得ることができる。

#### 【0016】

しかし、双方の性質を同時に満足することは難しいが、クリーニングブレード 8a としては感光体 1 への密着性を向上させ、クリーニング性をよくするために  $\tan \delta$  が、少なくとも 0.01 以上がよく、0.05 以上がさらに好ましい。

従来、 $\tan \delta$  の温度ピークを室温付近にすることが多かったが、ここでは、図 3 に示すように、 $\tan \delta$  の温度ピークを 2℃以下にすることで実用上使用される環境条件下で  $\tan \delta$  を 0.01 以上にすることができる。これにより、ある程度の弾性及び粘性的性質を有するクリーニングブレード 8a を画像形成装置 100 の実用環境条件下で用いることができる。

#### 【0017】

さらに、本発明のクリーニング装置 8 は、画像形成装置 100 が最も使用される温度環境 10～40℃の範囲における  $\tan \delta$  の温度に対する変化率が、0.001～0.020 (／deg) の範囲にあるクリーニングブレードを用いる。クリーニング装置は、通常最も使用される環境条件でブレードの自由長、ブレードの厚さ、感光体 1 との当接角、当接圧、突き出し量等の条件が設定される。しかし、弾性体であるクリーニングブレード 8a は、温度の上昇にともなって分子鎖の運動が活発になり、ブレードの高分子の機械的特性が変化する。したがって、最適な設定条件は温度により異なってくる。しかしながら、環境条件は刻々変化するために、その都度条件を調整することは困難である。そこで、 $\tan \delta$  の温度ピークを低温側にし、かつ、 $\tan \delta$  の温度に対する変化率が、0.001～0.020 と小さい範囲にすることで温度変化によって、機械的特性の変化を小さくした。 $\tan \delta$  の温度に対する変化率が 0.020 を越えると、機械的特性の変化が大きく、高温と低温とでは、条件を調整しなければならない。例えば、低温用にすれば高温でのブレードの鳴きが発生し、また、高温用にすれば低温でのビビリが発生しその振動でクリーニング不良となり汚れた画像が発生する。

なお、これらの特性は、動的粘弾性測定装置（岩本精器製スペクトロメーター）で測定したもので、周波数は 10 Hz で測定したときの値である。

#### 【0018】

また、本発明のクリーニングブレード 8a は、摩擦係数の低い弾性体として、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等のうちウレタンエラストマー、シ

リコーンエラストマー、フッ素エラストマーを挙げることができる。シリコーンエラストマーとしては、メチルビニルシリコーンゴム、フッ化シリコーンゴム、シリコーン変性ポリオールからなるシリコーンウレタン等を挙げることができる。さらに、フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、プロピレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体等のフッ素を含むゴムを挙げることができる。クリーニングブレード 8 a の材質は、フッ素エラストマー、シリコーンエラストマー、ウレタンエラストマー等の弾性体を用いる。

クリーニングブレード 8 a としては、熱硬化性のウレタン樹脂が好ましく、特に、ウレタンエラストマーが、耐摩耗性、耐オゾン性、耐汚染性の観点から好ましい。ウレタンエラストマーには、ウレタンゴムも含まれる。ウレタンエラストマーの原料は、主にポリオール、ポリイソシアネート及び硬化剤からなっている。ポリオールは、ポリエーテル系とポリエステル系があるが、具体的には、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、カプロラクトンエステルポリオール、ポリカーボネートエステルポリオール等を挙げられる。これらを混合して用いても良い。ポリイソシアネートは、芳香族系ポリイソシアネート、脂肪族系ポリイソシアネートがあり、具体的には、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、ナフタレンジイソシアネート (NDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 等を挙げられる。また、硬化剤は、アミン類、グリコール類、トリオール類等があり、具体的には、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。さらに、補強剤 (カーボンブラック、クレイ)、軟化剤 (パラフィンオイル)、耐熱性向上剤 (三酸化アンチモン)、着色剤 (酸化チタン) を加えることができる。

#### 【0019】

このウレタンエラストマー製クリーニングブレード 8 a は、以下のようにして製造される。クリーニングブレード用の成型型を準備し、ポリイソシアネートとポリオールと硬化剤とを容器内で混合攪拌し、調製する。これを、成型型内に注入し、熱をかけて硬化反応させて硬化させ、次いで脱型して、ウレタンエラストマー組成物を得る。このウレタンエラストマー組成物を切断等によりブレード状



に切断し、端部を加工してクリーニングブレード状の成形品を製造する。

#### 【0020】

また、本発明のクリーニング装置 8 におけるクリーニングブレード 8 a は、硬度 (J I S—A) が、65～85 度の範囲が好ましい。硬度が 65 未満ではクリーニングブレードの変形が大きくトナー等のクリーニングが困難になり、硬度が 85 を越えるとクリーニングブレード 8 a 先端がである。クリーニングブレード 8 a は、厚さが 0.8～3.0 mm で、突き出し量が 3～15 mm の範囲にあることが好ましい。また、本発明のクリーニング装置におけるクリーニングブレード 8 a は、均一な当接角度と当接圧を維持するために、支持部材 8 e に固定又は一体成形されていることが好ましい。

さらに、クリーニング装置に備えるときのクリーニングブレード 8 a の当接圧は、10～60 gf/cm の範囲にあることが好ましい。当接圧が 10 gf/cm 未満では 2 μm 未満のトナーのクリーニングが困難であり、60 gf/cm を越えるとクリーニングブレード先端がめくれたりやバウンディングが生じやすくなり、ビビリ等のクリーニング不良が生じやすくなって、クリーニング性が低下する。当接角度は、当接位置の接線から 5～25 度の範囲になることが好ましい。当接角度が 5 度未満ではトナーのすり抜けによるクリーニング不良が発生しやすく、25 度を越えるとクリーニング時にブレードまくれが生じることがある。クリーニングブレード 8 a の感光体 1 への食い込み量は、0.1～2.0 mm の範囲にあることが好ましい。0.1 mm 未満では、クリーニングブレードと感光体の接触する面積が小さく、トナーがすり抜けるクリーニング不良が生じ、2.0 mm を越えると感光体との摩擦力が大きくなりブレードめくれやバウンディングが生じやすくなる。また、ブレードの振動による鳴き、ビビリ等のクリーニング不良が生ずる。

#### 【0021】

図 4 は、本発明のクリーニング装置における感光体の構造を示す概略図である。ここで、感光体としてしてドラム状感光体 1 で説明するが、この形態に限定されるものではなく、ベルト状であっても良い。感光体 1 は、導電性支持体 112 上に電荷発生材料を主成分とする電荷発生層 113 と、電荷輸送材料を主成分と

する電荷輸送層 114 とからなる感光層 116 が積層形成されている。また、表層として保護層 115 が形成されている。導電性支持体 112 は、体積抵抗  $10^{10} \Omega \text{ cm}$  以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属をドラム状に加工したもの、あるいはニッケル等の金属をエンドレスベルト状に加工したもの等が用いられる。

### 【0022】

電荷発生層 113 は、電荷発生材料を主成分とする層であり、電荷発生材料の代表的なものとしては、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、フタロシアニン系顔料等が挙げられる。これらの電荷発生材料をポリカーボネート等のバインダー樹脂とともに、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等の溶媒を用いて分散し、分散液を塗布することにより形成する。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート法等により行う。電荷発生層 113 の膜厚は、通常は  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  である。

電荷輸送層 114 は、電荷輸送材料及びバインダー樹脂をテトラヒドロフラン、トルエン、ジクロロエタン等の適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤等を添加することもできる。電荷輸送材料のうち、低分子電荷輸送材料には、電子輸送材料と正孔輸送材料とがある。電子輸送材料としては、例えば、クロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイド等の電子受容性物質が挙げられる。また、正孔輸送材料としては、例えば、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、フェニルヒドラゾン類、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、チオフェン誘導体等の電子供与性物質が挙げられる。

### 【0023】

電荷輸送材料と共に電荷輸送層 114 に使用されるバインダー樹脂としては、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエ

ン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。電荷輸送層 14 の厚さは、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲で所望の感光体特性に応じて適宜選択すればよい。

また、感光体 1 には、導電性支持体 112 と感光層 116 との間に下引き層を形成することができる。下引き層は一般に樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層 116 を溶剤を用いて塗布することを考慮し、一般の有機溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂等の水溶性樹脂、共重合ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッドーメラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層には、モアレ防止、残留電位の低減等のために、酸化チタン、シリカ、アルミナ等の金属酸化物の微粉末を加えてもよい。この下引き層は、上述した感光層 116 と同様、適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。下引き層の膜厚は、 $0 \sim 5 \mu\text{m}$  が適当である。

#### 【0024】

感光体 1 は、更に表層として、感光層 116 の保護及び耐久性の向上を目的に、フィラーを含有する保護層 115 を設ける。保護層 115 に添加するフィラーとしては酸化チタン、シリカ、アルミナ等の金属酸化物の微粉末を用いることができる。フィラーの粒径が大きすぎる場合には露光光が保護層 115 で散乱されるため、解像力が低下し画像品質が劣る。保護層 115 の膜厚は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$  が望ましい。また、保護層 115 には、電荷輸送材料や、酸化防止剤等を添加することもできる。

また、保護層 115 には、たとえば、摩擦係数を低下させるための材料、たとえばフッ素樹脂、フッ素化合物、フッ化炭素、二硫化モリブデン、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩等の粉体、粒子を 1 種類あるいは 2 種類以上または粒径を異ならしたものを分散させて使用することができる。特に、フッ素樹脂粒子が好ましい。フッ素樹脂として、ポリテトラフルオロエチレン四フッ化エチレン樹脂 (PTFE)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共

重合体四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体四フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体四フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂（E/TFE）、ポリビニリデンフルオライドフッ化ビニリデン樹脂：PVDF、ポリクロロトリフルオロエチレン三フッ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体三フッ化塩化エチレン・エチレン共重合樹脂：略称E/CTFE、テトラフルオロエチレンーパーフルオロジメチルジオキソール共重合樹脂（TFE/PDD）、ポリビニルフルオライドフッ化ビニル樹脂（PVF）等が挙げられる。

#### 【0025】

これらのフッ素樹脂の中で、特に、PTFEが好ましい。PTFEの分子構造はCF<sub>2</sub>単位が、単純に繰り返す化学構造を持つ完全に対称性の線状高分子である。また分子の対称性が非常に高い無極性高分子であり、分子間凝集力は非常に弱い。また分子鎖表面は非常に滑らかである。それらPTFEの分子間凝集力が小さいこと、分子鎖表面の凹凸が小さいことによって、その摩擦係数が低くなる。PTFEは非常に柔らかい物質であること、また分子間の凝集力が小さくPTFE分子間で滑りが起こりやすく、これにより、摺動状態において多くの材料とPTFE間の摩擦抵抗が低くくすることができる。このときに、感光体1の表面の静止摩擦係数は、感光体上の残留トナー、添加剤のクリーニングを考慮して、0.4以下が好ましく、さらに、0.3～0.1の範囲にすることが好ましい。静止摩擦係数が0.4を越えると、クリーニングブレードととの摩擦が大きくなり、ブレードめくれ、ブレードの振動による鳴きが発生する。静止摩擦係数が0.1未満になると、クリーニングブレードとの間で滑りすぎて感光体上のトナーのクリーニングブレードをすり抜ける。

#### 【0026】

感光体1の静止摩擦係数は以下のように、オイラーベルト方式にて測定した。図5は、感光体の静止摩擦係数の測定方法を説明するための図である。この場合、ベルトとして中厚の上質紙を紙すきが長手方向になるようにして感光体1の

ラム円周 1/4 に張架し、ベルトの一方に例えば 0.98 N (100 gr) の荷重を掛け、他方にフォースゲージを設置してフォースゲージを引っ張り、ベルトが移動した時点での荷重を読み取って、下記式 (1) に代入して算出する。

$$\text{静止摩擦係数 } \mu = 2 / \pi \times 1 \text{ n } (F / 0.98) \cdots \cdots \text{式 (1)}$$

(但し、 $\mu$  : 静止摩擦係数、F : 測定値)

#### 【0027】

本発明のクリーニング装置は、プロセスカートリッジに備えられるものであってもよい。本発明のクリーニング装置を適用するプロセスカートリッジは、少なくとも、像担持体である感光体 1 と、感光体 1 上の担持されるトナーを除去するクリーニング装置 8 を一体に支持されて、画像形成装置本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジにおいて、上述のクリーニング装置 8 を配置するものである。このクリーニングブレード 8 a によって、 $\tan \delta$  のピーク温度を低温側の 2℃以下にすることで、プロセスカートリッジが使用される広い範囲の環境条件下で感光体 1 に対する摺擦性の温度変化を少なくし、高温でのブレードの鳴き又はビビリ等、ブレードめくれをを抑制することができ、クリーニング不良による画像の汚れを防止することができる。

#### 【0028】

また、本発明のクリーニング装置は、画像形成装置に備えられるものであってもよい。本発明の画像形成装置 100 は、潜像を形成する像担持体である感光体 1 と、感光体 1 表面に均一に帯電を施す帯電装置 2 と、帯電した感光体 1 表面に画像データに基づいてレーザ光 3 a を照射し、潜像を書き込む露光装置 3 と、感光体 1 表面に形成された潜像にトナーを供給し、可視像化する現像装置 4 と、感光体 1 表面の可視像を記録紙に転写する転写装置 6 と、転写後の感光体 1 表面をクリーニングするクリーニング装置 8 とを備える画像形成装置 100 において、前記画像形成装置 100 は、上述のクリーニング装置 8 を用いる。このクリーニングブレード 8 a によって、 $\tan \delta$  のピーク温度を低温側の 2℃以下にすることで、画像形成装置が使用される広い範囲の環境条件下で感光体 1 に対する摺擦性の温度変化を少なくし、高温でのブレードの鳴き又はビビリ等、ブレードめくれをを抑制することができ、クリーニング不良による画像の汚れを防止すること

ができる。これにより、感光体1の寿命に至る前に、感光体1上に付着したとな一、添加剤を感光体1を長期にわたって安定して除去し、ベタ画像に白抜けのある低品位の画像が形成されるのを防止することができる。

この画像形成装置100では、磁性キャリアとトナーから成る二成分現像剤、磁性又は非磁性一成分現像剤いずれでもよく、ここに用いるトナーが溶融混練された後乾式粉碎法によるトナーであっても、溶媒中の湿式重合法によるトナーのいずれであってもよい。

湿式重合法は、懸濁重合法、乳化重合法、又はこれにより作製した粒子を凝集させた凝集法のいずれであっても良いが、本発明に係る画像形成装置100で使用されるトナーとしては、プレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤からなるトナー材料を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で分散させ、重付加反応させるトナーが好ましい。

#### 【0029】

以下に、本発明の画像形成装置100に用いるトナーの構成材料及び製造方法について説明する。

##### (トナーの構成材料)

着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールル

ビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

### 【0030】

着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造、またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体、あるいはこれらとビニル化合物との共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

## 【0031】

ポリエステルは、多価アルコール化合物と多価カルボン酸化合物との重縮合反応によって得られる。

多価アルコール化合物 (PO) としては、2 価アルコール (DIO) および 3 価以上の多価アルコール (TO) が挙げられ、(DIO) 単独、または (DIO) と少量の (TO) との混合物が好ましい。2 価アルコール (DIO) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A など) ; ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの併用である。3 価以上の多価アルコール (TO) としては、3 ~ 8 価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3 価以上のフェノール類 (トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記 3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

## 【0032】

多価カルボン酸 (PC) としては、2 価カルボン酸 (DIC) および 3 価以上の多価カルボン酸 (TC) が挙げられ、(DIC) 単独、および (DIC) と少



量の (TC) との混合物が好ましい。2 価カルボン酸 (DIC) としては、アルケレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4 ~ 20 のアルケレンジカルボン酸および炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上の多価カルボン酸 (TC) としては、炭素数 9 ~ 20 の芳香族多価カルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、多価カルボン酸 (PC) としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いて多価アルコール (PO) と反応させてもよい。

### 【0033】

多価アルコール (PO) と多価カルボン酸 (PC) の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比  $[OH] / [COOH]$  として、通常  $2 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは  $1.5 / 1 \sim 1 / 1$ 、さらに好ましくは  $1.3 / 1 \sim 1.02 / 1$  である。

多価アルコール (PO) と多価カルボン酸 (PC) の重縮合反応は、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280^{\circ}\text{C}$  に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。ポリエステルの水酸基価は 5 以上であることが好ましく、ポリエステルの酸価は通常  $1 \sim 30$ 、好ましくは  $5 \sim 20$  である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには記録紙への定着時、記録紙とトナーの親和性がよく低温定着性が向上する。しかし、酸価が 30 を超えると帯電の安定性、特に環境変動に対し悪化傾向がある。

ポリエステルには、上記の重縮合反応で得られる未変性ポリエステルの他に、ウレア変性のポリエステルが好ましく含有される。ウレア変性のポリエステルは、上記の重縮合反応で得られるポリエステルの末端のカルボキシル基や水酸基等と多価イソシアネート化合物 (PIC) とを反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) を得、これとアミン類との重付加反応により

分子鎖が伸長されて得られるものである。

#### 【0034】

多価イソシアネート化合物 (PIC) としては、脂肪族多価イソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの; およびこれら 2 種以上の併用が挙げられる。

多価イソシアネート化合物 (PIC) の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 [NCO] / [OH] として、通常 5 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 4 / 1 ~ 1. 2 / 1、さらに好ましくは 2. 5 / 1 ~ 1. 5 / 1 である。[NCO] / [OH] が 5 を超えると低温定着性が悪化する。[NCO] のモル比が 1 未満では、ウレア変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0035】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の多価イソシアネート化合物 (PIC) 構成成分の含有量は、通常 0. 5 ~ 40 wt %、好ましくは 1 ~ 30 wt %、さらに好ましくは 2 ~ 20 wt % である。0. 5 wt % 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 wt % を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の 1 分子当たり含有されるイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1. 5 ~ 3 個、さらに好ましくは、平均 1. 8 ~ 2. 5 個である。1 分子当たり 1 個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

## 【0036】

次に、ポリエステルプレポリマー (A) と反応させるアミン類 (B) としては、2価アミン化合物 (B1)、3価以上の多価アミン化合物 (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。

2価アミン化合物 (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3価以上の多価アミン化合物 (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記 B1～B5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1 および B1 と少量の B2 の混合物である。

## 【0037】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中のイソシアネート基  $[NCO]$  と、アミン類 (B) 中のアミノ基  $[NH_x]$  の当量比  $[NCO] / [NH_x]$  として、通常  $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。

$[NCO] / [NH_x]$  が 2 を超えたり  $1/2$  未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

また、ウレア変性ポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 10

0/0～10/90であり、好ましくは80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0038】

ウレア変性ポリエステルは、ワンショット法、などにより製造される。多価アルコール（PO）と多価カルボン酸（PC）を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これに多価イソシアネート（PIC）を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）を得る。さらにこの（A）にアミン類（B）を0～140℃にて反応させ、ウレア変性ポリエステルを得る。

#### 【0039】

（PIC）を反応させる際、及び（A）と（B）を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（PIC）に対して不活性なものが挙げられる。

また、ポリエステルプレポリマー（A）とアミン類（B）との伸長反応には、必要により伸長停止剤を用い、得られるウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

ウレア変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステル等の数平均分子量は、先の未変性ポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。ウレア変性ポリエステルを単独で

使用する場合は、その数平均分子量は、通常2000～15000、好ましくは2000～10000、さらに好ましくは2000～8000である。2000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

#### 【0040】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとを併用することで、低温定着性およびフルカラー画像形成装置100に用いた場合の光沢性が向上するので、ウレア変性ポリエステルを単独で使用するよりも好ましい。尚、未変性ポリエステルはウレア結合以外の化学結合で変性されたポリエステルを含んでも良い。

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは、少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは類似の組成であることが好ましい。

また、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとの重量比は、通常20/80～95/5、好ましくは70/30～95/5、さらに好ましくは75/25～95/5、特に好ましくは80/20～93/7である。ウレア変性ポリエステルの重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとを含むバインダー樹脂のガラス転移点(T<sub>g</sub>)は、通常45～65℃、好ましくは45～60℃である。45℃未満ではトナーの耐熱性が悪化し、65℃を超えると低温定着性が不十分となる。

また、ウレア変性ポリエステルは、得られるトナー母体粒子の表面に存在しやすいため、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

#### 【0041】

荷電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級ア

ンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、4級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、4級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(以上、保土谷化学工業社製)、4級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、4級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(以上、ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット社製)、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2~5重量部の範囲がよい。10重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、荷電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

#### 【0042】

離型剤としては、融点が50~120℃の低融点のワックスが、バインダー樹脂との分散の中でより離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布することなく高温オフセットに対し効果を示す。このようなワックス成分としては、以下のものが挙げられる。ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びおよびパラフィン、マイクロク

リスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。また、これら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス等が挙げられる。さらに、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド及び、低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-*n*-ステアリルメタクリレート、ポリ-*n*-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、*n*-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。

荷電制御剤、離型剤はマスターバッチ、バインダー樹脂とともに熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

#### 【0043】

トナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤として、無機微粒子が好ましく用いられる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5 \times 10^{-3} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5wt%であることが好ましく、特に0.01～2.0wt%であることが好ましい。

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。中でも、流動性付与剤としては、疎水性シリカ微粒子と疎水性酸化チタン微粒子を併用するのが好ましい。特に両微粒子の平均粒径が $5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下のものを使用して攪拌混合を行った場合、トナーとの静電力、ファンデルワールス力は格段に向上することより、所望の帯電レベルを得るために行われる現像装置内部の攪拌混合によっても、トナーから流動性付与剤が脱離することなく、ホタルなどが発生しない良好な画像品質が得ら

れて、さらに転写残トナーの低減が図られる。

#### 【0044】

酸化チタン微粒子は、環境安定性、画像濃度安定性に優れている反面、帯電立ち上がり特性の悪化傾向にあることより、酸化チタン微粒子添加量がシリカ微粒子添加量よりも多くなると、この副作用の影響が大きくなることが考えられる。しかし、疎水性シリカ微粒子及び疎水性酸化チタン微粒子の添加量が0.3～1.5wt%の範囲では、帯電立ち上がり特性が大きく損なわれず、所望の帯電立ち上がり特性が得られ、すなわち、コピーの繰り返しを行っても、安定した画像品質が得られる。

トナー全体の硬さの分布は含まれる構成元素を分析することで把握することができる。ウレタン結合したポリエステル樹脂は、Nを多く含む方が硬くなり、これをXPS（X線光電子分光法）等で組成分布を測定して確認することができる。トナー表面を硬くすることで、長期間使用する場合であってもブロッキングすることを防止し、また、トナー粒子自体の流動性を良くすることで攪拌性・混合性を良くすることができる。さらに、トナー表面が硬いことは外添剤がトナー表面に埋め込まれにくくなることで、現像装置4内で長期間攪拌しても、トナーの流動性・帯電性が一定に保つことができる。また、内部の硬さを低くすることで、定着時における熱と圧力でトナー表面を破壊し、容易に変形させることで、離型剤を含むトナー内部を露出させ定着性を向上させることができる。

#### 【0045】

また、本発明に係る画像形成装置100で使用されるトナーは、トナー表面に存在する荷電制御剤とトナー全体に存在する荷電制御剤との重量比が100～1,000である。トナーの母体粒子に荷電制御剤を混合・攪拌してトナー表面に存在させることができる。これも、XPS（X線光電子分光法）等で組成分布を測定して確認することができる。荷電制御剤としては、トナーの帯電極性と同一の極性を有する荷電制御剤を用いることが好ましい。これにより、トナー母体粒子の帯電性と外添剤の帯電性を同じにすることで、トナーの帯電立ち上がりが速くし、帯電量分布を狭くすることができる。これにより、画像形成装置100においてトナー補給時のかぶり等を減少させて高品位の画像を得ることができる。



## 【0046】

次に、トナーの製造方法について説明する。ここでは、好ましい製造方法について示すが、これに限られるものではない。

(トナーの製造方法)

1) 着色剤、未変性ポリエステル、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー、離型剤を有機溶媒中に分散させトナー材料液を作る。

有機溶媒は、沸点が100℃未満の揮発性であることが、トナー母体粒子形成後の除去が容易である点から好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。有機溶媒の使用量は、ポリエステルプレポリマー100重量部に対し、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部、さらに好ましくは25～70重量部である。

## 【0047】

2) トナー材料液を界面活性剤、樹脂微粒子の存在下、水系媒体中で乳化させる。

水系媒体は、水単独でも良いし、アルコール（メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などの有機溶媒を含むものであってもよい。

トナー材料液100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー材料液の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。

## 【0048】

また、水系媒体中の分散を良好にするために、界面活性剤、樹脂微粒子等の分

散剤を適宜加える。

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0049】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3- $[\omega$ -フルオロアルキル(C6～C11)オキシ]-1-アルキル(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3- $[\omega$ -フルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホン酸グリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6～C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3

M社製)、ユニダインDS-101、DS-102 (ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0050】

また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族1級、2級もしくは2級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6-C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121 (旭硝子社製)、フロラードFC-135 (住友3M社製)、ユニダインDS-202 (ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップEF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0051】

樹脂微粒子は、水系媒体中で形成されるトナー母体粒子を安定化させるために加えられる。このために、トナー母体粒子の表面上に存在する被覆率が10~90%の範囲になるように加えられることが好ましい。例えば、ポリメタクリル酸メチル微粒子1 $\mu$ m、及び3 $\mu$ m、ポリスチレン微粒子0.5 $\mu$ m及び2 $\mu$ m、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)微粒子1 $\mu$ m、商品名では、PB-200H (花王社製)、SGP (総研社製)、テクノポリマーSB (積水化成品工業社製)、SGP-3G (総研社製)、ミクロパール (積水ファインケミカル社製) 等がある。

また、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸価チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等の無機化合物分散剤も用いることができる。

#### 【0052】

上記の樹脂微粒子、無機化合物分散剤と併用して使用可能な分散剤として、高

分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸- $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの含窒素化合物、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

### 【0053】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。この中

でも、分散体の粒径を  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常  $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは  $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$  である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常  $0.1 \sim 5$  分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$  (加圧下)、好ましくは  $40 \sim 98^\circ\text{C}$  である。

#### 【0054】

3) 乳化液の作製と同時に、アミン類 (B) を添加し、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) との重付加反応を行わせる。

この反応は、分子鎖の伸長を伴うため伸長反応とも呼ぶ。反応時間は、ポリエステルプレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) との反応性により選択されるが、通常  $10$  分  $\sim 40$  時間、好ましくは  $2 \sim 24$  時間である。反応温度は、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $40 \sim 98^\circ\text{C}$  である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

#### 【0055】

4) 反応終了後、乳化分散体 (反応物) から有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥してトナー母体粒子を得る。

有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うことで紡錘形のトナー母体粒子が作製できる。また、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、トナー母体粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

#### 【0056】

5) 上記で得られたトナー母体粒子に、荷電制御剤を打ち込み、ついで、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子等の無機微粒子を外添させ、トナーを得る。

荷電制御剤の打ち込み、及び無機微粒子の外添は、ミキサー等を用いた公知の方法によって行われる。

これにより、小粒径であって、粒径分布のシャープなトナーを容易に得ること

ができる。さらに、有機溶媒を除去する工程で強い攪拌を与えることで、真球状からラクビーボール状の間の形状を制御することができ、さらに、表面のモフォロジーも滑らかなものから梅干形状の間で制御することができる。

特に、本発明の画像形成装置 100 に用いるトナーは、その表面がその内部より硬くする。溶融混練した後に乾式粉碎するトナーでは、トナーの硬さを傾斜させることは困難であるが、本発明に係る溶液内で重合する湿式重合トナーでは、傾斜構造を持たせることが容易にできる。

#### 【0057】

このトナーの体積平均粒径は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲が好ましい。粒径が小さいほど、細線の再現性が高くなり、高品位な画質を得ることができる。 $3 \mu\text{m}$  未満では液滴の形成が困難であり、 $10 \mu\text{m}$  を越えると乾式粉碎法によるトナーの法が低コストになる。また、粒径分布は、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) との比 ( $D_v/D_n$ ) が  $1.05 \sim 1.40$  であることが好ましい。粒径分布をシャープにすることで、帯電量分布が均一になり、地肌かぶりの少ない高品位な画像を得ることができ、また、転写率を高くすることができる。 $D_v/D_n$  が、 $1.05$  未満では製造上困難であり、また、 $1.40$  を越えると帯電量分布も広がるために高品位な画像を得るのが困難になる。

#### 【0058】

また、トナーは、円形度のうち形状係数  $SF-1$  が  $100 \sim 180$  の範囲にあり、形状係数  $SF-2$  が  $100 \sim 190$  の範囲にあることが好ましい。

図 6 は、形状係数  $SF-1$ 、形状係数  $SF-2$  と説明するためにトナーの形状を模式的に表した図である。形状係数  $SF-1$  は、トナー形状の丸さの割合を示すものであり、下記式 (3) で表される。トナーを 2 次元平面に投影してできる形状の最大長  $MXLNG$  の二乗を図形面積  $AREA$  で除して、 $100\pi/4$  を乗じた値である。

$$SF-1 = \{ (MXLNG)^2 / AREA \} \times (100\pi/4) \cdots \cdots \text{式 (3)}$$

$SF-1$  の値が  $100$  の場合トナーの形状は真球となり、 $SF-1$  の値が大きくなるほど不定形になる。

#### 【0059】

また、形状係数  $SF-2$  は、トナーの形状の凹凸の割合を示すものであり、下記式 (4) で表される。トナーを 2 次元平面に投影してできる図形の周長  $PERI$  の二乗を図形面積  $AREA$  で除して、 $100\pi/4$  を乗じた値である。

$$SF-2 = \{ (PERI)^2 / AREA \} \times (100\pi/4) \cdots \cdots \text{式 (4)}$$

$SF-2$  の値が 100 の場合トナー表面に凹凸が存在しなくなり、 $SF-2$  の値が大きくなるほどトナー表面の凹凸が顕著になる。

形状係数の測定は、具体的には、走査型電子顕微鏡 (S-800: 日立製作所製) でトナーの写真を撮り、これを画像解析装置 (LUSEX3: ニレコ社製) に導入して解析して計算した。

トナーの形状が球形に近くなると、トナーとトナー又は像担持体 1 との接触合点接触になるためにトナーの流動性が高くなり、お互いの吸着力が低下してし、流動性が良くなり、また、転写率が高くなる。しかし、吸着力が良くなって、クリーニングブレード 9A と像担持体 1 の間隙に入り込んで、クリーニングブレード 9A がトナーの上を容易に通過するようになる。したがって、トナーの形状係数  $SF-1$  と  $SF-2$  は 100 以上がよい。また、 $SF-1$  と  $SF-2$  が大きくなると、画像上にトナーが散ってしまい画像品位が低下する。このために、 $SF-1$  は 180 を越えない方が好ましく、 $SF-2$  は 190 を越えない方が好ましい。

#### 【0060】

また、このような湿式重合法では、さらに、離型剤をトナー表面に露出させずに、トナーの内側であってトナー表面近傍に優先的に分散させることができる。特に、トナー表面から  $1\mu m$  内部までの領域に、離型剤の占める面積率が 5 ~ 40 % の範囲にあることが好ましい。これにより、軟化点が低く、柔らかい離型剤が磁性キャリアに移行し、トナーとの帯電性を阻害することを防止して現像剤の寿命を延ばすことができる。

#### 【0061】

なお、キャリアに用いる磁性材料は、鉄、マグネタイト、Mn、Zn、Cu 等の 2 価の金属を含むフェライトであって、体積平均粒径  $20 \sim 100\mu m$  が好ましい。平均粒径が  $20\mu m$  未満では、現像時に感光体 1 にキャリア付着が生じや

すく、 $100\mu\text{m}$ を越えると、トナーとの混合性が低く、トナーの帯電量が不十分で連続使用時の帯電不良等を生じやすい。磁性材料としては、Znを含むCuフェライトが飽和磁化が高く好ましいが、画像形成装置100のプロセスにあわせて適宜選択することができる。磁性キャリアを被覆する樹脂としては、特に限定されないが、例えばシリコン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、含フッ素樹脂、オレフィン樹脂等がある。その製造方法は、コーティング樹脂を溶媒中に溶解し、流動層中にスプレーしコア上にコーティングしても良く、また、樹脂粒子を静電的に核粒子に付着させた後に熱溶融させて被覆するものであってもよい。被覆される樹脂の厚さは、 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\sim 4\mu\text{m}$ がよい。

#### 【0062】

また、本発明の画像形成装置100は、潤滑剤を塗布する塗布装置を備えることができる。図7は、この画像形成装置100の潤滑剤塗布装置14を示す概略拡大図である。図7(a)に示すように、固形潤滑剤をソレノイド141に取り付ける。固形潤滑剤はブラシ142に接触しており、ブラシ142を介して潤滑剤が感光体ドラム1表面に塗布される。ソレノイド141は、制御部の信号に従ってON、OFFし、固形潤滑剤の感光体への塗布状態を変化させる。感光体への塗布状態を調整する方法としては、この他感光体に対するブラシの線速比を変えて塗布量を変化させる方法を用いることもできる。また、図7(b)に示すように、固形潤滑剤を固定部材144で固定し、ギア143の回転によって上下させることにより、塗布量を調整することもできる。ギア143の駆動は図示しないステッピングモータなどで行い、感光体と固形潤滑剤の圧力変化によって塗布量を変化させる。

潤滑剤としては代表的なものとして以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。例えばオレイン酸鉛、オレイン酸亜鉛、オレイン酸銅、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸鉄、ステアリン酸銅、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、リノレン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類や、フッ素系樹脂粒子が挙げられるが、フッ素樹脂粒子が好ましく、さらに、PTFEが好ましい。



## 【0063】

また、本発明の画像形成装置100は、クリーニングブレードを2枚備えるクリーニング装置を備えることができる。図8は、本発明の画像形成装置に用いる2枚クリーニングブレードを備えるクリーニング装置の構成を示す概略図である。2枚のクリーニングブレード8a、8bの当接方式は、カウンター方式、トレーリング方式のいずれであってもよい。また、2枚のクリーニングブレードは同じクリーニング装置内に備えるものであっても、異なる位置に備えるものであっても良い。

## 【0064】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明のクリーニング装置では、クリーニングブレードの損失正接  $\tan \delta$  を1以下であって、温度ピークを2℃以下にすることで、ブレードめくれ又はブレードの振動による鳴き、ビブリの発生を抑えることができる。また、実用上の温度範囲における損失正接  $\tan \delta$  の温度に対する傾きを小さくすることで、高温又は低温の環境条件下でもブレードめくれ又はブレードの振動による鳴き、ビブリの発生を抑えることができる。

また、本発明のプロセカートリッジでは、高温又は低温の環境条件下でもブレードめくれ又はブレードの振動による鳴き、ビブリの発生を抑えることでクリーニング不良の発生を抑え、プロセカートリッジの寿命を延ばすことができる。

また、本発明の画像形成装置では、高温又は低温の環境条件下でもブレードめくれ又はブレードの振動による鳴き、ビブリの発生を抑えることでクリーニング不良の発生を防止して、白抜け等の画像結果のない高品位の画像を得ることができる。さらに、小粒径であって球形の湿式重合法トナーを用いることで、転写率が高く細線再現性の高い画像を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明のクリーニング装置を装着した画像形成装置の構成を示す概略図である。

。

**【図 2】**

本発明のクリーニング装置を装着した画像形成装置の感光体周囲の構成を示す概略図である。

**【図 3】**

本発明のクリーニング装置に用いるクリーニングブレードの損失正接 ( $\tan \delta$ ) と温度の関係を示すグラフである。

**【図 4】**

本発明のクリーニング装置における被清掃体である感光体の構造を示す概略図である。

**【図 5】**

感光体の静止摩擦係数の測定方法を説明するための図である。

**【図 6】**

形状係数を説明する図である。

**【図 7】**

本発明の画像形成装置の潤滑剤塗布装置を示す概略拡大図である。

**【図 8】**

本発明の画像形成装置に用いる 2 枚クリーニングブレードを備えるクリーニング装置の構成を示す概略図である。

**【符号の説明】**

- 1 像担持体 (感光体)
  - 1 1 2 導電性支持体
  - 1 1 3 電荷発生層
  - 1 1 4 電荷輸送層
  - 1 1 5 保護層
  - 1 1 6 感光層
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
  - 3 a レーザ光
- 4 現像装置

## 6 転写装置

6 a 転写ベルト

6 b 転写バイアスローラ

6 c テンションローラ

## 7 定着装置

## 8 クリーニング装置

8 a 第1クリーニングブレード

8 b 第2クリーニングブレード

8 c トナー回収コイル

8 d トナー回収羽根

## 9 除電ランプ

## 1 0 転入入口ガイド

## 1 1 ドラム分離爪

## 1 4 塗布装置

1 4 1 ソレノイド

1 4 2 ブラシ

1 4 3 ギア

1 4 4 固定部材

## 2 0 読取部

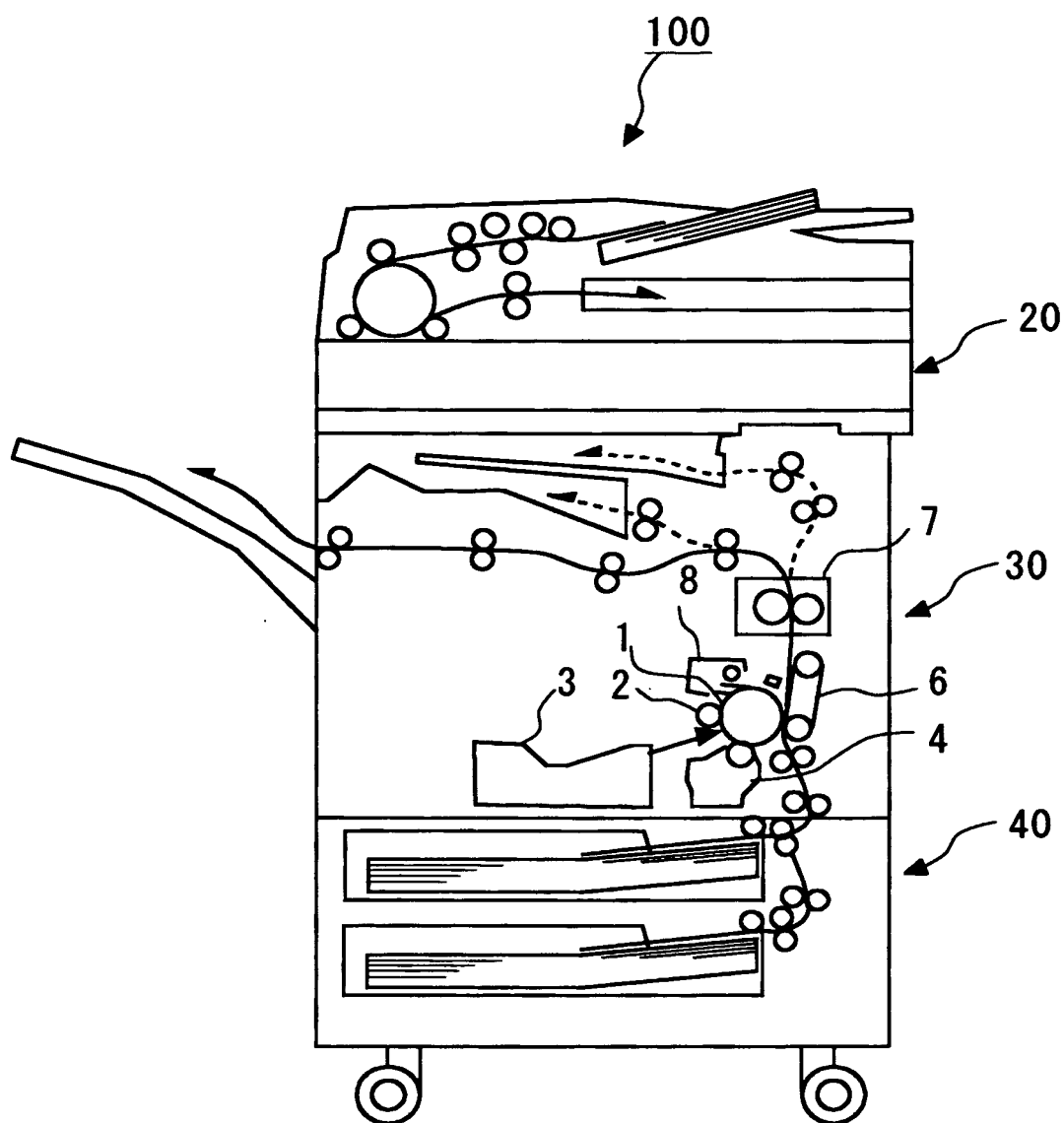
## 3 0 画像形成部

## 4 0 給紙部

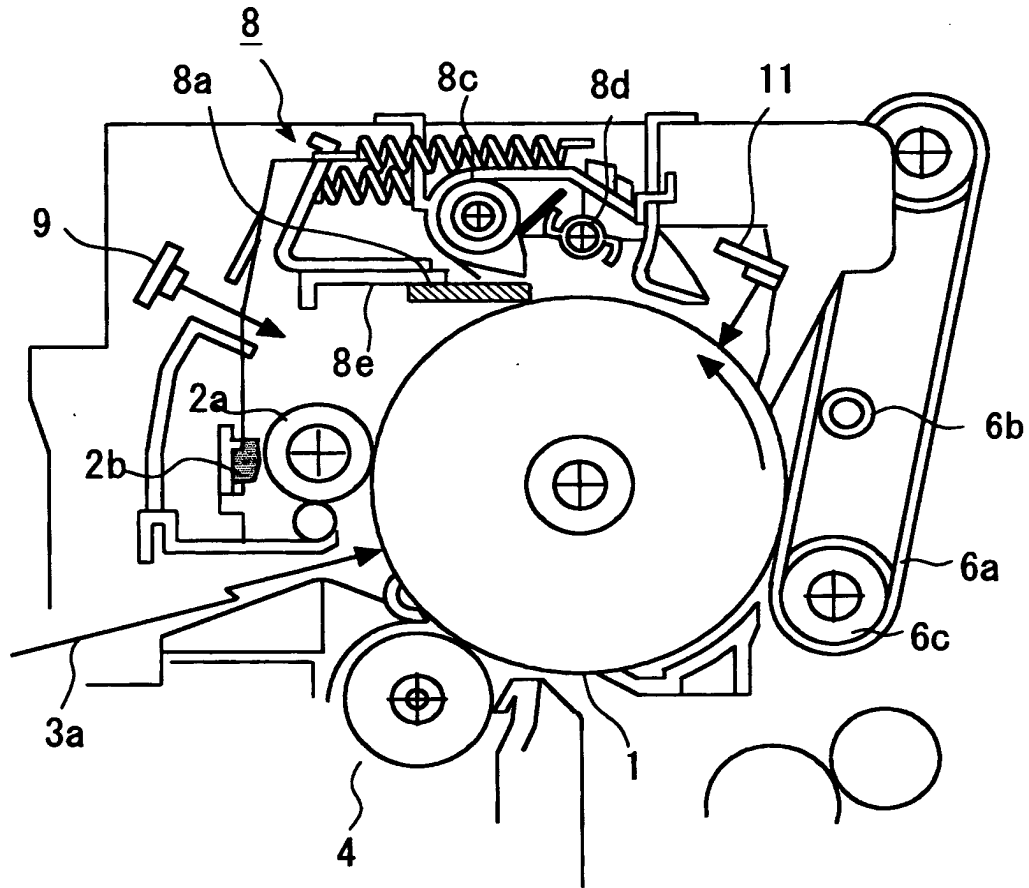
## 1 0 0 画像形成装置

【書類名】 図面

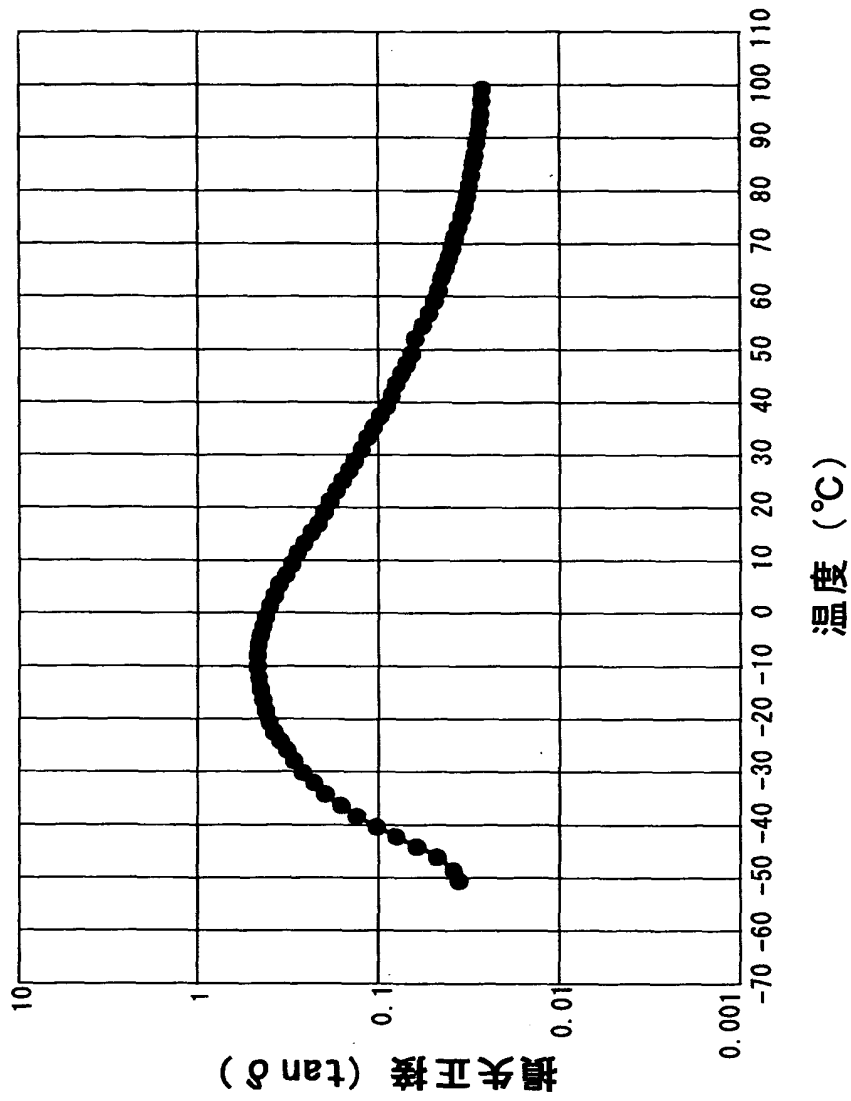
【図 1】



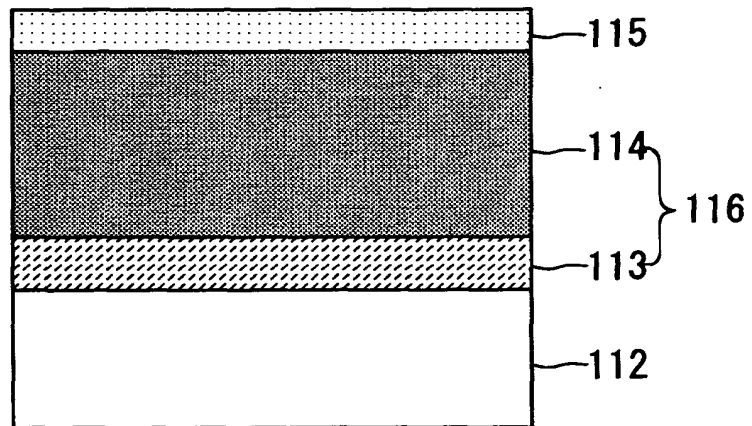
【図 2】



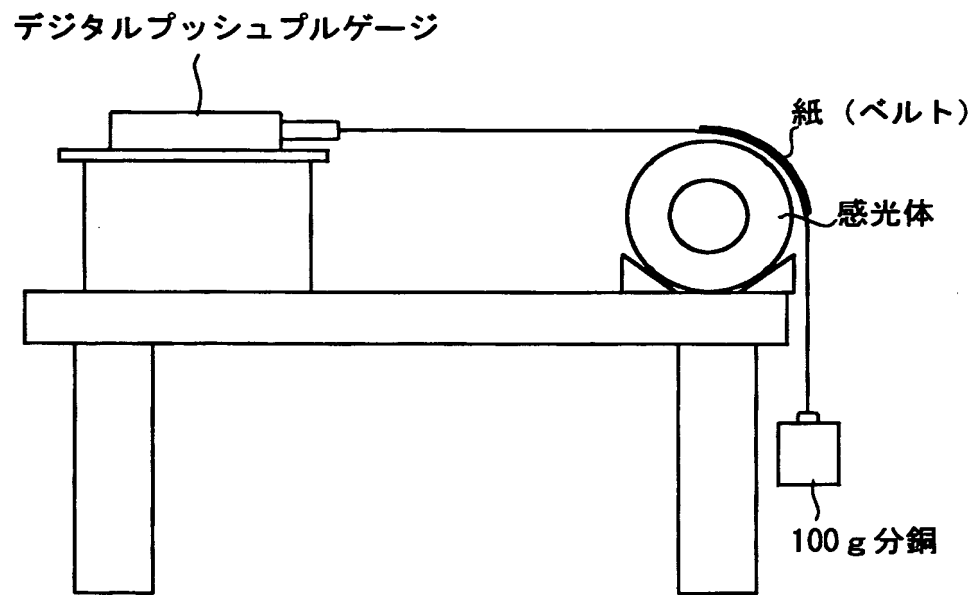
【図 3】



【図 4】

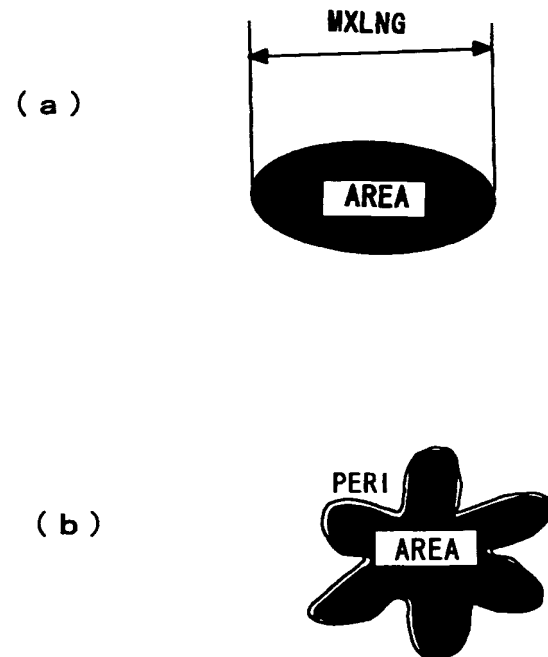


【図 5】

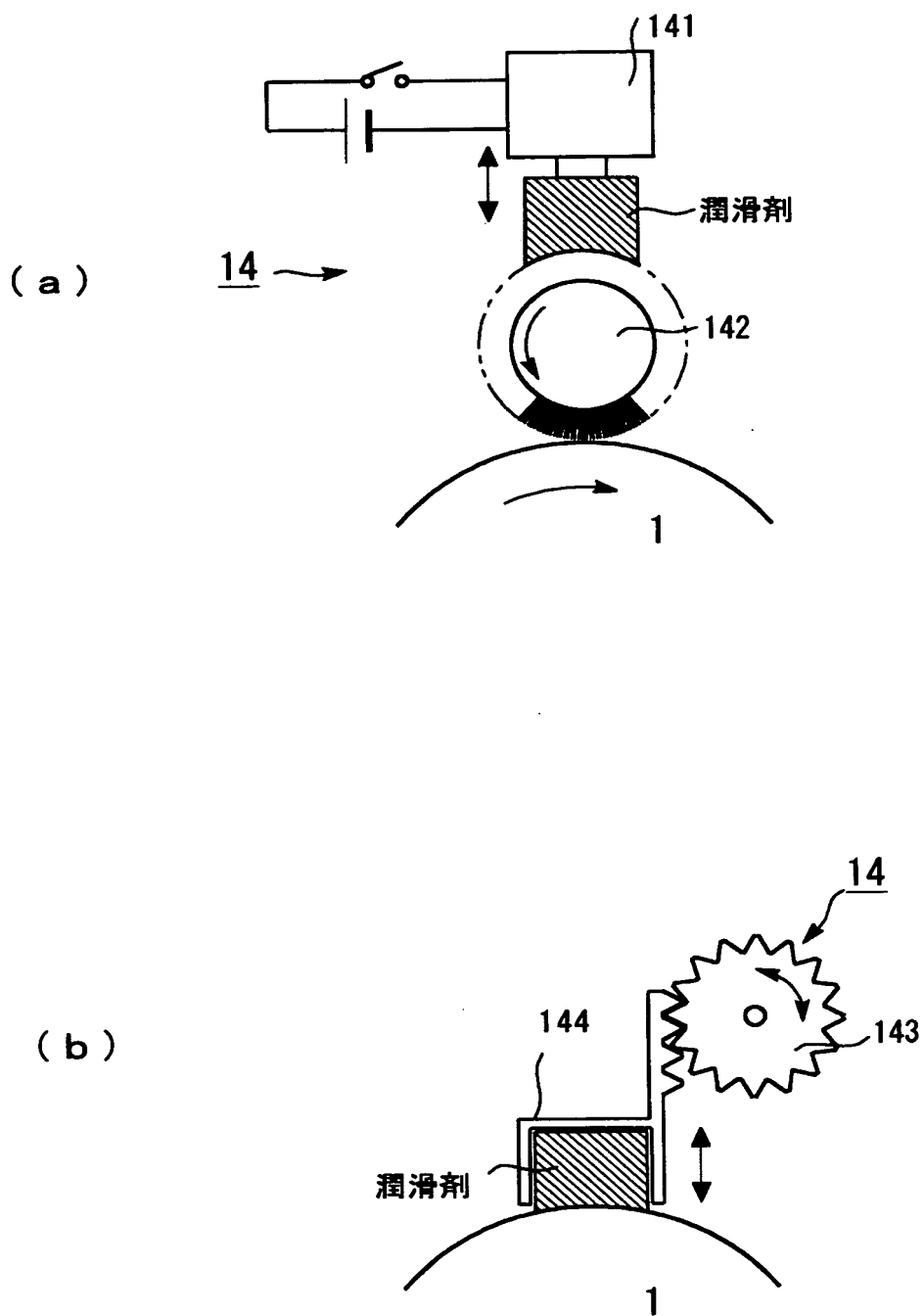




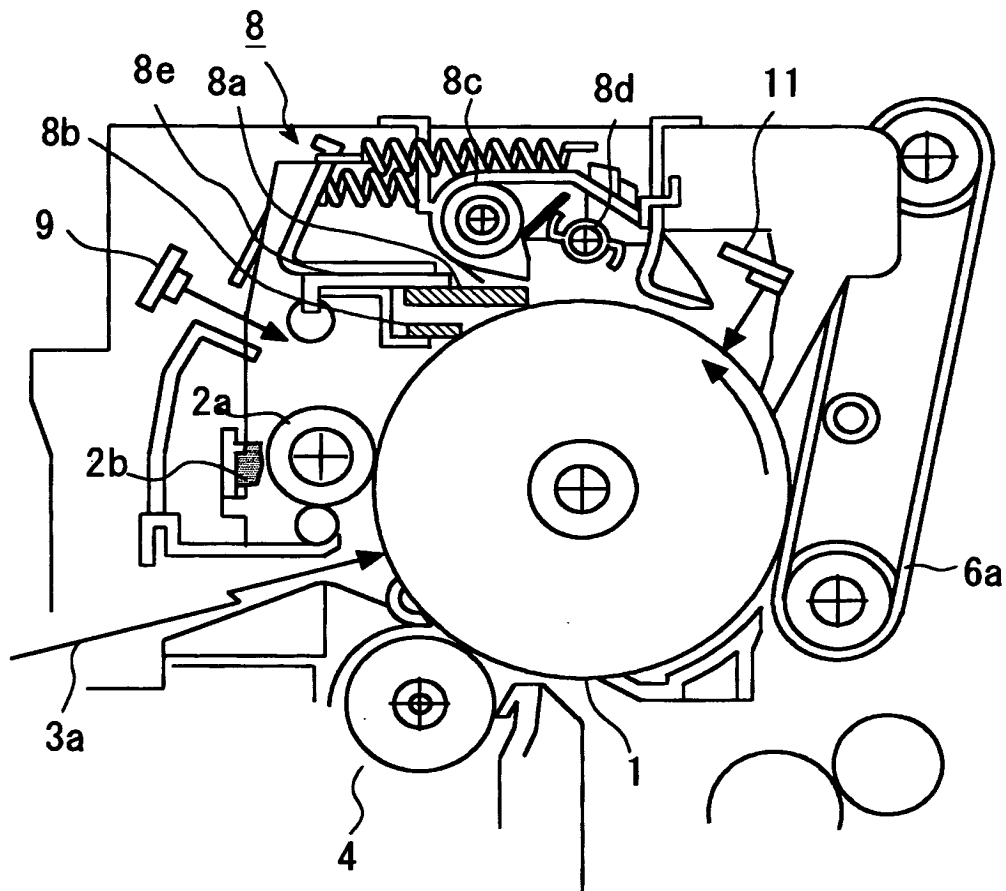
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境条件の変化によるクリーニング性能の変動の少ないクリーニング装置で、さらに、感光体との摩擦係数を低減してクリーニングブレードによるクリーニング性能を向上させるクリーニング装置を提供する。

【解決手段】 回転する感光体 1 等の被清掃体に当接して、その表面をクリーニングするクリーニングブレード 8 a を備えるクリーニング装置 8 において、クリーニングブレード 8 a は、10 Hz の正弦波振動を与えたときの損失正接 ( $\tan \delta$ ) のピーク温度が 2 ～ 30℃ の範囲内にあり、さらに、感光体 1 等の被清掃体表面の静止摩擦係数を低くするクリーニング装置 8 である。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 2 7 6 7 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー

2. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー